

О. В. ЧУЛЄЄВА, канд. техн. наук, головний спеціаліст з полімерних матеріалів, «ЗАВОД «ПІВДЕНКАБЕЛЬ», Харків;
Л. Г. ВАСИЛЕЦЬ, канд. техн. наук, директор НТЦ ПАТ «ЗАВОД «ПІВДЕНКАБЕЛЬ», Харків.

ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІОЛЕФІНІВ, ЯКІ ЗДАТНІ ДО ЗШИВАННЯ ТА САМОСТІЙНОГО ЗАГАСАННЯ.

Отримано композиції поліолефінів, які здатні до зшивання та самостійного загасання. Показано, що змінюючи співвідношення між компонентами системи зшивання та антипіренів, можна отримати композиції поліолефінів, що забезпечують високі показники пожежної безпеки і високі ступені зшивання одночасно.

Ключові слова: композиції поліолефінів, які здатні до зшивання та самостійного загасання, кисневий індекс, ступінь зшивання, антипірени.

Постановка проблеми. Освоєння промислового виробництва сучасних конструкцій силових ізолюваних проводів (СПІ) вимагає застосування нових прогресивних полімерних матеріалів – композицій поліолефінів, що здатні до зшивання силанами, із заданим поєднанням властивостей. Суть методу полягає в щепленні органосилану до поліолефіну. Просторова структуризація модифікованого силаном полімеру здійснюється за рахунок утворення силоксанових ланок в процесі гідролізу під дією вологи, які потім конденсуються з утворенням — Si — O — Si — зв'язків і виділенням води. Композиції поліолефінів, структуровані за допомогою силанів, характеризуються підвищенням механічної міцності, термостійкості, покращенням електроізоляційних властивостей [1, 2].

Важливим фактором, який стримує впровадження цих полімерних матеріалів під час виробництва кабелів та кабельної продукції, є притаманна поліолефінам пожежна небезпека, що обумовлена горючістю та процесами, що її супроводжують, тобто спроможністю матеріалу до спалахування, та підтримання й розповсюдження горіння. В Україні згідно з вимогами правил улаштування електроустановок (ПУЕ) та ДСТУ 4743:2007 «Проводи самоутримні ізолювані та захищені для повітряних ліній електропередавання. Загальні технічні умови» виникла необхідність створення композицій поліолефінів, що здатні до зшивання силанами,

© О. В. Чулєєва, Л. Г. Василець, 2015

які самостійно загасають [3 – 7]. Під час розроблення та використання композицій поліолефінів, що здатні до зшивання силанами, необхідно застосувати сукупність засобів, які сприяють зниженню спроможності матеріалу спалахувати, підтримувати та розповсюджувати горіння.

Ціль роботи. Аналіз особливостей модифікування композицій поліолефінів які здатні до зшивання та самостійного загасання.

Основні результати. Під час проведення досліджень використовували поліолефіни (поліетилен низької густини (LDPE), лінійний поліетилен низької густини (LLDPE); антипірени, що є сумішами органічних сполук хлору або бромів та Sb_2O_3 в співвідношенні 3:1; системи зшивання з використанням вінілтриметоксисилану. Характеристики матеріалів наведено в табл. 1 – 3.

Таблиця 1 – Характеристики поліолефінів

Показник	Поліетилен низької густини LDPE	Лінійний поліетилен низької густини LLDPE	Лінійний поліетилен низької густини LLDPE
Густина, кг/м ³	918,5 ± 15	920,0 ± 15	920,0 ± 15
Показник текучості розплаву г/10 хв, 463 К, 21,6 Н	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1

Таблиця 2 – Характеристики антипіренів

Показник	ХОС	БОС
Вміст, %:		
– бромів	–	83
– хлорів	70	–
Температура плавлення, К	349	578,4
Температура розкладення, К	623	753

Таблиця 3 – Характеристики триоксиди сурьми

Показник	Норма
Густина, кг/м ³	519
Температура плавлення, К	928
Температура кипіння, К	1729
Масова доля триоксиду сурьми, %, не менше ніж	98,7
Масова доля вологи, % не більше ніж	0,1

Система зшивання, яка містить вінілтриметоксисилан, ініціатор та каталізатор зшивання, вводилась в полімерну матрицю у вигляді 40 %

концентрату на полімерній основі. Таким чином отримували сухий концентрат силану (СКС) [8]. СКС вводили в композицію під час нанесення полімерної ізоляції на струмопровідну жилу в процесі виготовлення кабельної продукції. Композиції поліолефінів 1 – 6 (табл. 4) виготовлялись з використанням лінії компаундування компанії ERMAFA на базі двошнекового екструдера BTS 50-35D з діаметром шнеку (D), що дорівнює 0,05 м та відношенням довжини шнеку до діаметру (L/D), що дорівнює 35. Зразки самоутримних ізольованих проводів марки СІПн 2х35 виготовляли використовуючи композиції поліолефінів 1 – 6 на лінії ізолювання компанії ROSENDAHL на базі екструдера RE 1 – 120 ARZ з діаметром шнеку (D), що дорівнює 0,03 м та відношенням довжини шнеку до діаметру (L/D), що дорівнює 30.

Таблиця 4 – Композиції поліолефінів

Композиція	Інгредієнти
1	LDPE + антипірен (ХОС + Sb_2O_3)
2	LLDPE (ІТП 3,0) + антипірен (ХОС + Sb_2O_3)
3	LLDPE (ІТП 2,0) + антипірен (ХОС + Sb_2O_3)
4	LDPE + антипірен (БОС + Sb_2O_3)
5	LLDPE (ІТП 3,0) + антипірен (БОС + Sb_2O_3)
6	LLDPE (ІТП 2,0) + антипірен (БОС + Sb_2O_3)

Досліджували вплив окремих компонентів антипіренів, а також параметрів процесу на зшивання поліолефінів. Спочатку визначали як змінюється значення кисневого індексу (КІ) в залежності від вмісту антипіренів. Кисневий індекс визначали відповідно до [7]. Результати надані на рис. 1.

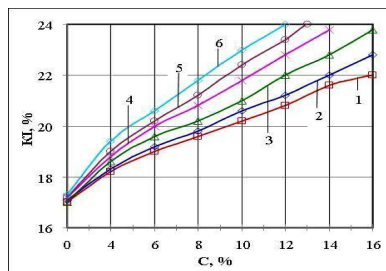


Рис. 1. – Залежність кисневого індексу (КІ) від вмісту антипірену (С) композицій 1 – 6

Ефективність вогнезахисної дії суміші триокису сурми зі сполуками галогену визначається співвідношенням сурми та галогену,

доступністю сполуки галогену, та характером продуктів розкладення. Суміші сполук галогенів, які виділяють кислоту цього галогену, за значення співвідношення галогену та сурми 3:1 створюють виключно галогенід сурми (III). В той час, коли співвідношення є меншим, або якщо головним продуктом розкладення є елементарний галоген, утворюється суміш галогеніду та галогеноксиду сурми. Згідно з рис. 1 КІ підвищується зі збільшенням кількості антипірену усіх полімерних композицій. КІ вище під час використання лінійних поліетиленів низької густини (LLDPE) в порівнянні з поліетиленом низької густини (LDPE), а також під час використання в якості антипіренів сумішей БОС та Sb_2O_3 . Таким чином, у композицій, що здатні до зшивання та містять суміші сурми та сполуки галогену з більшою температурою плавлення і розкладення, значення КІ вищі ніж у композицій, які мають нижчі значення температур плавлення і розкладення сполуки галогену.

Викликає інтерес дослідження зміни спупіно зшивання полімерних композицій в залежності від кількості антипіренів. Ступінь зшивання оцінювали за значенням фракції гелю згідно з методикою [9]. Для зшивання полімерних композицій витримували зразки кабельної продукції у воді за температури 363 К. Результати випробувань наведено на рис. 2.

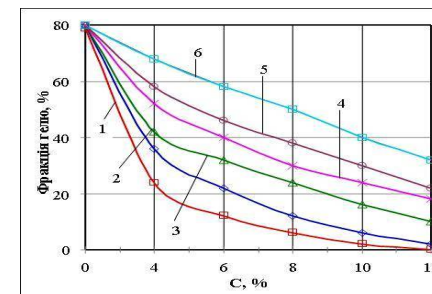


Рис. 2. – Залежність ступеню зшивання (фракція гелю) від вмісту антипірену (С) композицій 1 – 6, в кожній з яких концентрація СКС дорівнює 2,5 %

Як показали дані, які попередньо отримано, з підвищенням вмісту антипіренів в композиціях з однаковим вмістом СКС, що дорівнює 2,5 %, ступінь зшивання (фракція гелю) знижується. Особливо різке зниження спостерігається для зразків, де в якості антипірену використано суміш ХОС та Sb_2O_3 (криві 1, 2, 3) та менш різке під час

використання суміші БОС та Sb_2O_3 (криві 4, 5, 6). Вивчення характеристик полімерних композицій на оболонках проводів марки СІПн проводили за методиками згідно ДСТУ 4743:2007. Результати наведено в табл. 5.

Таблиця 5 – Характеристики композицій поліолефінів

Назва характеристики	Вимоги ДСТУ 4743:2007	Значення характеристик для композиції №					
		1	2	3	4	5	6
Міцність під час розтягування до випробовування на старіння, МПа, не менше ніж	12,5	14,0	15,0	16,0	14,5	16,0	17,5
Відносне видовження у разі розриву до випробовування на старіння, %, не менше ніж	200	350	400	450	375	420	475
Відхил значення міцності під час розтягування після випробовування на старіння в термостаті за температури $(135 \pm 3)^\circ\text{C}$ протягом 168 год, %, не більше ніж	± 25	± 5	± 10	± 10	± 7	± 11	± 12
Відхил значення відносного видовження у разі розриву після випробовування на старіння в термостаті за температури $(135 \pm 3)^\circ\text{C}$ протягом 168 год, %, не більше ніж	+ 25	+ 2	+ 5	+ 7	+ 5	+ 10	+ 10
Відносне видовження після витримання протягом 15 хв за температури $(200 \pm 3)^\circ\text{C}$ і розтягуювального напруження 0,2 МПа, %, не більше ніж	175	175	170	170	150	50	10

Продовження таблиці 5

Залишкове відносне видовження після зняття напруження та охолодження, %, не більше ніж	15	15	13	12	10	5	2
Водопоглинання після витримання протягом 336 год у воді за температури $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$, яке характеризують зміною маси, mg/cm^2 , не більше ніж	1	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,25
Усадка після витримання в термостаті за температури $(130 \pm 3)^\circ\text{C}$ протягом 1 год, %, не більше ніж	4	4	3,7	3,5	3,5	3,3	3,1
Стійкість до продавлювання в разі дії температури $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ протягом 4 год, яку характеризують глибиною продавлювання, %, не більше ніж	50	50	48	47	45	25	20
Вміст нерозчинної фракції (гель-фракції) для проводів СІПн, %, не менше ніж	50	50	52	55	55	65	70

Висновки. Таким чином при модифікації композицій поліолефінів, які здатні до зшивання та самостійного загасання, біфункціональними кремнійорганічними сполуками (силанами), галогеновмісними антипіренами та триоксидом сурьми цілком доцільно визначити оптимальні концентрації інгредієнтів для кожної композиції.

При перевищенні кількості антипіренів (суміші галогеновмісних сполук та сурьми) можлива недостатня ступінь зшивання композицій поліолефінів.

За показниками вмісту кількості гелю після зшивання та кисневого індексу визначили, що з метою зниження горючості вимог нормативної документації композицій поліолефінів, які здатні до зшивання силанами, повинні вміщувати від 8 % до 12 % суміші ХОС та Sb_2O_3 , або від 3 % до 6 % суміші БОС та Sb_2O_3 .

Список літератури: 1. Чулєєва О.В., Золотарьов В.М. та інші. Здатна до зшивання композиція. – Патент України на винахід № 84011//Бюл. № 17. – 2008; 2. Чулєєва О.В., Золотарьов В.М. та інші. Здатна до зшивання композиція. – Патент України на винахід № 84144 //Бюл. № 18. – 2008; 3. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: «Химия», 1976. – 160 с; 4. Селихов Н.А. Антипирены: современные технологические аспекты производств и применения, анализ рыночной конъюнктуры. – Черкассы, 2007. – 57 с; 5. Правила улаштування електроустановок. Видання 3-тє, перероблене і доповнене. – Мінпаливенерго України, 2010. – 736 с; 6. ДСТУ 4743:2007 Проводи самоутримні ізолювані та захищені для повітряних ліній електропередавання; 7. ДСТУ 4809:2007 Ізолювані проводи та кабелі. Вимоги пожежної безпеки та методи випробування; 8. Чулєєва Е. В., Золотарёв В. М., Пахаренко В. А. Разработка составов и способов получения концентратов для производства сшиваемых полиолефиновых композиций // Пластические массы. – 2009. – № 10. – С 41-46; 9. Рабочая методика РМИ-К-28-47 Определение содержания нерастворимой фракции вулканизированного полиэтилена // ПАО «ЗАВОД «ЮЖКАБЕЛЬ».

Bibliography (transliterated): 1. Chuleeva O.V., Zolotar'ov V.M.. Zdatna do zshivannja kompozicija.. – 2008. Print. 2. Chuleeva O.V., Zolotar'ov V.M. ta inshi. Zdatna do zshivannja kompozicija. 2008 Print.. 3. Kodolov V.I. Gorjuchest' i ognestojkost' polimernyh materialov. – Moscow Himija, 1976. Print. 4. Selihov N.A. Antipireny: sovremennye tehnologicheskie aspekty proizvodstv i primenenija, analiz rynochnoj kon'junktury. Cherkassy, 2007. Print. 5. Pravila ulashtuvannja elektroustanovok. Vidannja 3-te, pereroblene i dopovnene. – Minpalivenergo Ukraїni, 2010. Print. 6. DSTU 4743:2007 Provodi samoutrimni izol'ovani ta zahishheni dlja povitrjanih linij elektroperedavannja; 2007 Print. 7. DSTU 4809:2007 Izol'ovani provodi ta kabeli. Vimogi pozhehznoi bezpeki ta metodi viprobuvannja 2007 Print. 8. Chuleeva E. V., Zolotar'ov V. M., Paharenko V. A. Razrabotka sostavov i sposobov poluchenija koncentratov dlja proizvodstva sshivaemyh poliolefinovyh kompozicij Plasticheskie massy. – 2009. No. 10. 41-46 Print

Поступила (received) 29.04.2015